第 27 卷　第 5 期
2015年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27　No.5
Sep.　2015

用循环极化曲线研究Al和铝合金的点蚀行为

贺俊光[1,2]　文九巴[1]　孙乐民[1]　高军伟[1]

1. 河南科技大学材料科学与工程学院　洛阳　471023;
2. 河南科技大学 河南省有色金属共性技术协同创新中心　洛阳　471023

摘要: 通过循环极化确定纯Al和Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga (质量分数,%) 合金在3.5%NaCl溶液中的自腐蚀电位E_{corr}、点蚀电位E_{pit}、点蚀转变电位E_{ptp}和保护电位E_{rp},并通过Al和铝合金在这些特征电位的点蚀形貌研究了它们的点蚀行为及点蚀扩展机理。结果表明:在点蚀电位时开始出现点蚀坑,随着电位升高点蚀坑迅速向横向和纵向扩展直至保护电位;纯Al的点蚀坑为窄而深的方形点蚀形貌,蚀坑内部为粗糙的结晶状结构,且表面出现明显的丝状腐蚀。Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的点蚀形貌为宽而浅的圆形腐蚀坑,蚀坑内部比较光滑,且丝状腐蚀消失。合金元素能明显活化合金,降低点蚀坑深度,改善其腐蚀形貌。

关键词: 铝合金　牺牲阳极　循环极化曲线　点蚀行为
中图分类号: TG174.41　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2015)05-0449-05

Characterization of Pitting Behavior of Pure Al and Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga Alloy by Cyclic Polarization Technique

HE Junguang[1,2], WEN Jiuba[1], SUN Lemin[1], GAO Junwei[1]

1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;
2. Henan Synergistic Innovation Center of Nonferrous Metal Generic Technology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China

Abstract: Pitting corrosion behavior of pure Al and Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga (mass fraction, %) alloy in 3.5%NaCl solution was studied by cyclic polarization technique in terms of characteristics of corrosion potential E_{corr}, pitting potential E_{pit}, pitting transition potential E_{ptp} and repassivation potential E_{rp}. While the corrosion morphology of them was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that pits initiate at the pitting potential, they grow quickly both in depth and diameter with the increasing potential until the protective potential. Pits formed on pure Al are narrow and deep square pits, the inner wall of which exhibits rough crystalline structure with a filament corrosion like surface. While pits on Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga alloy are wide and shallow circular pits, with relatively smooth wall but without the filament corrosion like feature. Alloying elements can significantly activate the alloy, reduce its pitting depth, and thus alter the corrosion morphology.

Key words: aluminum alloy, sacrificial anode, cyclic polarization technique, pitting corrosion

定稿日期: 2014-12-09
基金项目: 河南省重点攻关项目 (132102210119),河南省教育厅重点项目 (14A430001)和洛阳市科技攻关项目 (1301001A)资助
作者简介: 贺俊光,男,1971年生,博士,副教授
通讯作者: 贺俊光,E-amil:heellen@163.com,研究方向为铝合金阳极材料
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.355

1 前言

合金在浸蚀性环境,特别是包含Cl^-介质中,点蚀会自动萌生和生长[1]。由于局部pH值的降低和Cl^-浓度的增加会加速点蚀生长。铝合金牺牲阳极要求点蚀坑纵深扩展倾向小,侧向扩展倾向大,呈敞口状。结合固溶于合金中的活化元素以溶解-再沉积方式使铝合金大面积活化、溶解,最终形成均匀腐

蚀[2]。

循环极化法能确定合金的自腐蚀电位E_{corr}、点蚀电位E_{pit}、点蚀转变电位E_{ptp}和保护电位E_{rp}。根据E_{corr}，E_{pit}与E_{rp}可预测合金点蚀倾向，即当电位高于E_{pit}时点蚀萌生，电位在E_{pit}~E_{rp}之间时点蚀扩展，低于E_{rp}时点蚀钝化[3]，用循环极化曲线可以快速测定合金的点蚀行为及点蚀坑形貌。Monica等[4]通过循环极化曲线预测了在E_{pit}~E_{rp}之间的铝合金局部点蚀倾向。Zaid等[5]基于循环极化曲线研究了pH值和Cl^-浓度对AA6061点蚀行为的影响，Cl^-浓度增加，合金E_{pit}和E_{corr}负移。

本课题组开发出电流效率高达96%且溶解较均匀的Al-Zn-Sn-Ga牺牲阳极合金。但该合金为何能具有较均匀的腐蚀形貌及其点蚀扩展行为尚不清楚。因此，本文通过循环极化测试确定纯Al和Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的E_{corr}，E_{pit}，E_{ptp}和E_{rp}，结合这些特征电位的点蚀形貌，研究其点蚀萌生、扩展和钝化过程和点蚀扩展机理，为开发腐蚀均匀的高性能铝合金牺牲阳极材料提供理论指导。

2 实验方法

将高纯Al和Zn锭 (>99.9%) 及分析纯Sn和Ga按质量分数Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga称取。在ZGJL0.01-4C-4真空感应炉中熔炼合金，于铸铁模具中浇注成ø20 mm×140 mm的圆棒，自然冷却。将铸棒加工成Φ11.3 mm×5 mm的试样。

将试样依次经砂纸打磨，金刚石研磨膏抛光，去离子水和丙酮清洗，电吹风吹干。在CHI660D电化学工作站上测试抛光试样在3.5%NaCl溶液中浸泡4000 s的循环极化曲线。极化曲线扫描区间纯Al的为−1.2~−0.4 V，Al-Zn-Sn-Ga的为−1.2~−0.75 V，扫描速度为1 mV/s，扫描段数为2。采用三电极体系，其中参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为石墨电极。确定循环极化曲线上的特征电位：E_{corr}，E_{pit}，E_{ptp}和E_{rp}。将抛光试样分别极化到相应的特征电位，然后取出试样后快速放入80 ℃的2%CrO_3+5%H_3PO_4溶液中保温5 min去除腐蚀产物，然后用乙醇清洗，用JSM−5610LV型扫描电镜 (SEM) 观察合金的点蚀形貌。

3 结果与分析

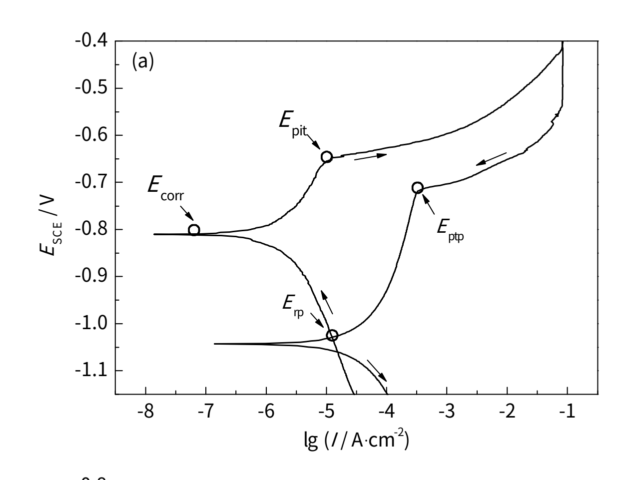
3.1 循环极化曲线分析

图1为纯Al和Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的循环极化曲线。从图1a可以看出，纯铝在正向扫描过程中，随着电位的升高，腐蚀电流迅速减小，到达E_{corr} (−0.81 V) 时电流最小，然后电流随电位升高缓慢上升，说明此时铝一直处于钝化状态。当电位超过E_{pit} (−0.66 V) 后电流开始线性增加，并出现析氢现象，表示氧化膜破裂，形成稳定点蚀且点蚀开始生长。并在−0.43 V时出现最大电流。反向扫描时，电流随电位降低而减小，并在−0.72 V处发生电流下降转折，一般表示为E_{ptp}。之后，电流随电位的继续降低而变化很小。分析认为由于蚀坑的限制，使蚀坑内外溶液中电荷和质量传递受阻，因此E_{ptp}与合金点蚀坑内的钝化修复过程有关[4]。即E_{ptp}表明蚀坑内部再钝化占优势，蚀坑底部不再扩展。最后在−1.03 V达到E_{rp}，表示低于该电位时整个表面的点蚀发生钝化。

从图1b可以看出，Al-Zn-Sn-Ga合金的循环极化曲线和纯铝的相似，也存在4个特征电位，即E_{corr} (−1.08 V)，E_{pit}(−0.95 V)，E_{ptp}(−0.98 V) 和E_{rp}(−1.16 V)。但是，与纯Al相比，E_{pit}和E_{ptp}变得不太明显。E_{ptp}不明显表明合金表面上点蚀坑很浅，点蚀发生后，蚀坑底部很容易钝化，即点蚀的自修复能力很强。

3.2 点蚀形貌分析

图2为纯Al分别极化到E_{pit}、E_{max} (最大电流电位)、E_{ptp}和E_{rp}的腐蚀形貌照片。从图2a可以看出，纯



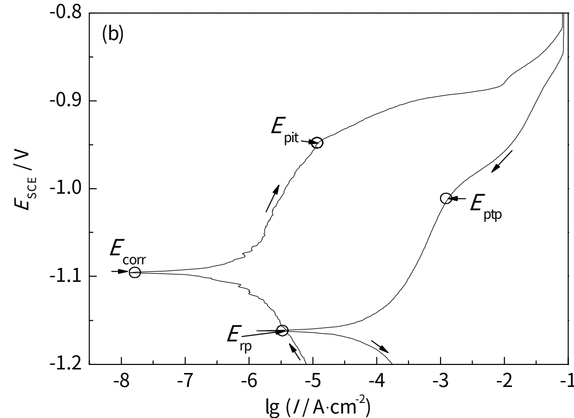


图1 纯Al和Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金在3.5%NaCl溶液中浸泡4000 s的循环极化曲线

Fig.1 Cyclic polarization curves of aluminum (a) and Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga alloy (b) immersion in 3.5% NaCl solution for 4000 s

Al在E_{pit}电位时出现一些形状很不规则的较浅的腐蚀坑。随着极化电位的升高，蚀坑向横向和纵向快速发展，形成不规则的点蚀形貌，且蚀坑内部参差不平，同时蚀坑周围出现丝状腐蚀(图2b)。当反向扫描到E_{ptp}时，点蚀坑继续向深处和水平方向扩展，蚀坑尺寸继续扩大，丝状腐蚀进一步加剧，另外，还可以看出蚀坑内部如结晶体一样的腐蚀形貌，有文献将其称为结晶状腐蚀形貌[6]，如图2c所示。继续反向扫描到E_{rp}时，点蚀坑横向尺寸大于图2c，但蚀坑深度与图2c差不多，且表面又出现较多的小的点蚀坑，如图2d所示。

图3为Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金被极化到E_{pit}、稍高于E_{pit}，E_{max}，E_{ptp}和E_{rp}的SEM形貌。可以看出，在E_{pit}时沿偏析相与钝化膜界面开始出现点蚀，形成环形腐蚀区域，几乎每个腐蚀区域中心都有一个白色腐蚀核(经EDAX分析为残余偏析相，该合金的主要偏析相为富ZnSn相[7])，如图3a所示。

当电位超过E_{pit}后，点蚀坑迅速扩展，形成如图3b所示的点蚀形貌。此时合金表面已形成了很多圆形腐蚀坑，腐蚀坑比较均匀。蚀坑中心有的有未

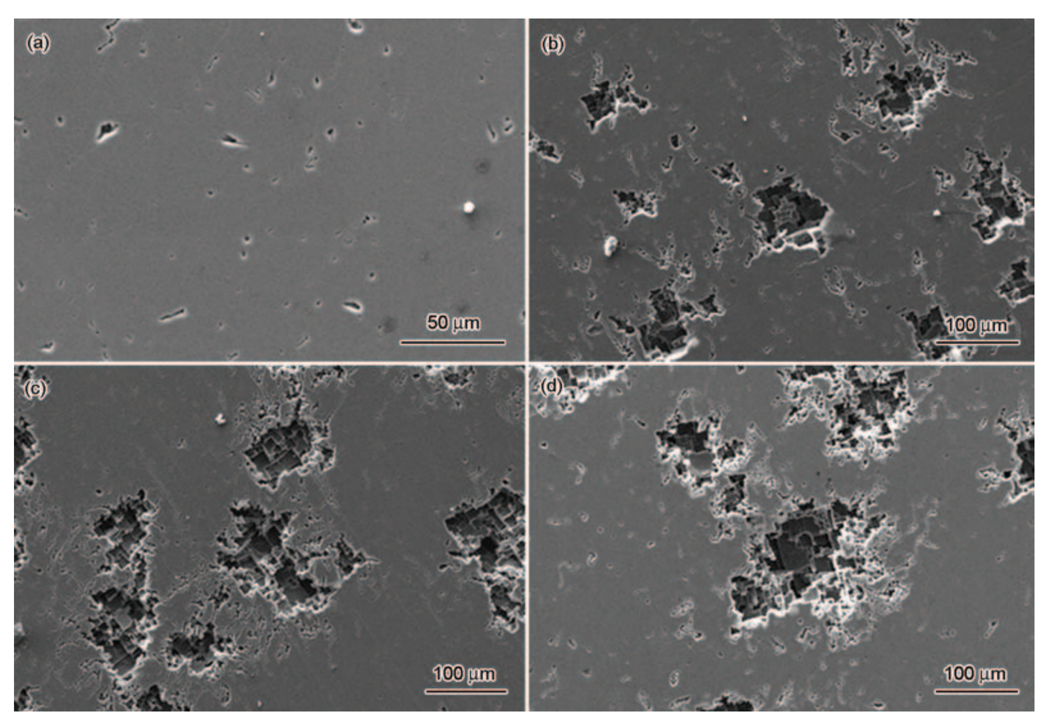


图2 纯Al在不同电位下的SEM像

Fig.2 SEM images of aluminum under different potential: (a) E_{pit}, (b) E_{max}, (c) E_{ptp}, (d) E_{rp}

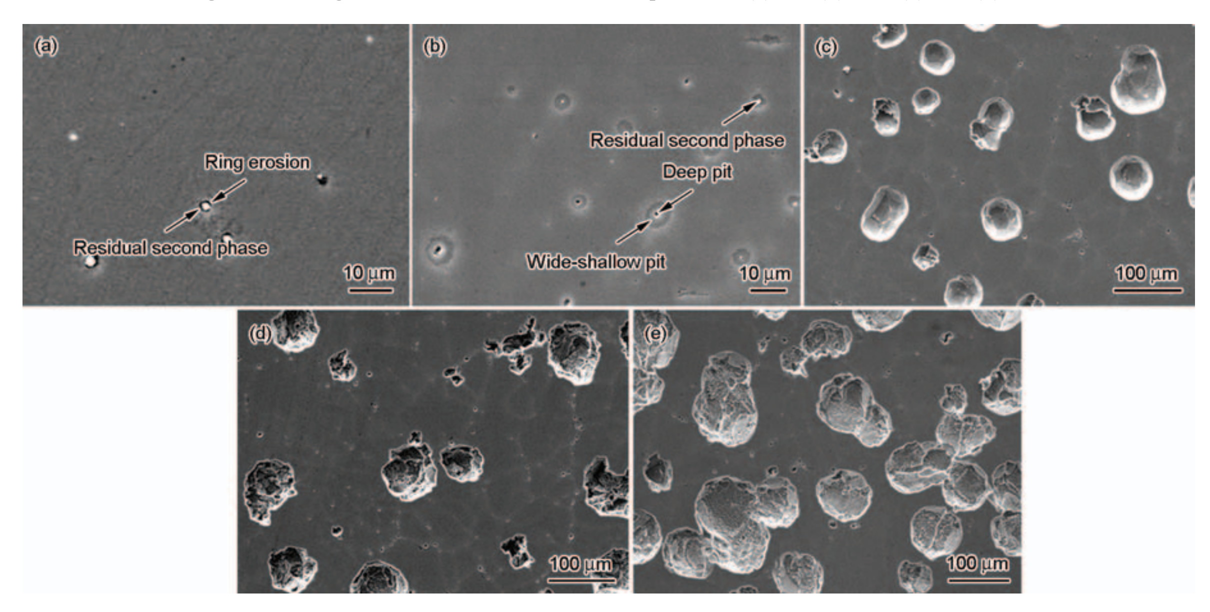
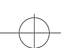


图3 Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金5种极化电位时的腐蚀形貌

Fig.3 SEM images of Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga alloy at E_{pit} (a), upon E_{pit}(b), E_{max}(c), E_{ptp} (d) and E_{rp} (e)



腐蚀的偏析相，而有的偏析相已经腐蚀脱落。蚀坑的周围为直径较大而深度很浅的圆形腐蚀坑。极化到E_{max}时 (图3c)，蚀坑明显增大变深，最宽可达一百微米左右，并且深度也达到几十个微米的级别，且蚀坑底部比较光滑。当极化到E_{ptp}时，点蚀在横向和纵向继续扩展，形成敞口状的点蚀腐蚀形貌，如图3d所示。继续极化到E_{rp}时，由于极化电位低于E_{ptp}，蚀坑底部发生钝化，蚀坑在深度方向几乎不扩展，但由于电位高于合金的E_{rp}，蚀坑沿横向继续扩展，有的点蚀坑合并连在一起形成扁平，敞口状大的腐蚀坑[3]，如图3e所示。

图4为纯Al和Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的典型点蚀形貌。从腐蚀形貌上看，纯Al为较深且形状很不规则的深窄型腐蚀形貌，蚀坑内部为粗糙的结晶状结构，且有明显的丝状腐蚀倾向，如图4a所示。与纯铝相比，Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的点蚀坑深度明显减小，其点蚀形貌变为宽而扁的圆形腐蚀坑，蚀坑内部比较光滑，且丝状腐蚀形貌消失，如图4b所示。

3.3 讨论

宋诗哲等[8]认为，在正常情况下铝在水溶液中即会发生氧化，形成离子电流电阻很大的AlOOH (即$Al_2O_3 \cdot H_2O$)。其反应机理可表示为：

$$Al + H_2O \rightarrow AlOH + H^+ + e \quad (1)$$

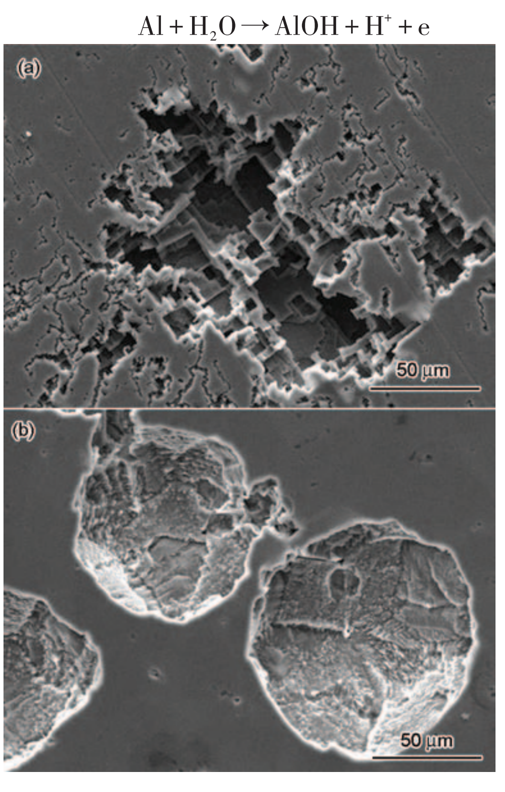


图4 纯Al和Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的典型点蚀SEM形貌

Fig.4 Typical pitting SEM images of pure Al (a) and Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga alloy (b)

$$AlOH + H_2O \rightarrow Al(OH)_2 + H^+ + e \quad (2)$$

$$Al(OH)_2 \rightarrow AlOOH + H^+ + e \quad (3)$$

总电极反应为：$Al + 2H_2O \rightarrow AlOOH + 3H^+ + 3e$

而在氯化物溶液中，由于Cl^-这种很强的侵蚀性离子的存在，在活性较高的位置 (如晶界等处)，在反应 (1) 后进行的不是成膜反应，而是阳极溶解反应：

$$AlOH + Cl^- \rightarrow AlOHCl + e \quad (4)$$

$$AlOHCl + Cl^- \rightarrow AlOHCl_2 + e \quad (5)$$

当阳极极化电位较低时反应 (4) 和 (5) 的速度很小，铝电极上主要进行成膜反应 (2) 和 (3)，此时电极表面钝化膜完整，腐蚀电流较小；当阳极极化电位升高时，由Cl^-引起的阳极表面局部区域阳极溶解反应 (4) 和 (5) 增大，钝化膜开始局部破裂，阳极极化电流增大，形成点蚀坑 (活化点)。

极化电位继续升高，裸露的铝表面快速电离，Al^{3+}快速水解。在蚀孔外发生O_2+$2H_2O$+e→$4OH^-$的阴极反应；蚀孔内发生Al→Al^{3+}+3e的阳极反应。蚀孔内部Al^{3+}浓度逐渐增加，Cl^-不断向孔内迁移导致孔内Cl^-浓度升高，同时，蚀孔内阳离子发生水解反应Al^{3+}+$2H_2O$→$Al(OH)_2^+$+$2H^+$，蚀孔内H^+浓度升高、pH值降低，蚀孔内溶液酸化，水解产生的H^+和孔内Cl^-促使蚀孔侧壁和底部的Al继续溶解，发生自催化反应。由于孔内浓盐溶液的高导电性，使闭塞电池内电阻很低，腐蚀不断发展，孔内氧浓度低而孔外的氧向内扩散困难，阻碍了金属的再钝化，点蚀迅速扩展[9]。

随着孔深增加，凝胶状腐蚀产物在蚀孔处堆积造成铝离子传质过程的阻力增大，产生浓差极化导致蚀孔底部电位正移，纵向腐蚀速率减慢。随着反向极化电位负移，蚀坑纵向扩展速率进一步减慢。当极化到E_{ptp}后，蚀坑底部发生钝化，蚀坑继续横向扩展直至E_{rp}。

许多研究认为在氯离子存在的情况下，纯Al和铝合金易在{100}面形成结晶状点蚀形貌。Newman等[10]认为铝合金点蚀主要是通过方形断面狭窄隧道沿一个方向扩展，并解释隧道并不是{100}面的特性，而是对那些低的无法维持局部化学过程的电流有效利用的简单表现。点蚀优先沿{100}面扩展可能是由于Al的{100}面具有最小的弹性模量、最低的强度以及最差的原子键力。纯Al沿{100}面发生结晶腐蚀的示意图如图5所示。丝状点蚀形貌可能是当电流减小时，点蚀坑钝化，一些小的次表面的隧道开始向材料内扩展所造成的。

添加Zn，Sn和Ga后，合金表面形成较多的颗粒状富ZnSn偏析相，这些偏析相位置有利于破坏性离

子Cl^-的吸附,使钝化膜容易减薄破裂引起点蚀,是点蚀的主要诱发源。且富ZnSn相 (阳极相) 和钝化膜 (阴极相) 之间构成大量的腐蚀微电池,因此,极化到E_{pit}时,富ZnSn相优先腐蚀形成点蚀,由于富ZnSn相和Al_2O_3膜界面处的电位差最大,因此,点蚀首先发生在此界面。

富ZnSn相溶解产生Zn^{2+}、Sn^{4+}及固溶于Al基体的Zn、Sn、Ga随Al基体一起溶解生成Zn^{2+},Sn^{4+}和Ga^{3+}。引起蚀坑周围的Zn^{+},Sn^{4+}和Ga^{3+}等离子富集[11,12],它们的还原电位比Al^{3+}正,这些阴极性阳离子被铝置换,回沉积到铝表面,沉积的合金元素与钝化膜机械分开,导致钝化膜脱落,Al阳极活化。另一方面,Ga^{3+}易在Sn沉积的周围沉积,形成液态Ga-Al汞齐[12]。Ga-Al汞齐的流动性较好,其快速分离钝化膜与基体,使Al基体不断暴露而使合金发生横向溶解,形成直径远大于深度的圆形点蚀坑,从而减少了腐蚀产物的粘附。Ga-Al汞齐较好的流动性也防止了蚀坑周围腐蚀产物的粘附,从而点蚀在横向扩展的阻力变小,且由于点蚀的尺度较大,且腐蚀产物易脱落。这样,点蚀坑在生长过程中闭塞程度小,与孔外畅通,物质交换容易进行,因此孔内的自催化效应就不存在,蚀坑横向扩展较快。另外,Ga可改变纯铝晶粒在溶解过程中存在的各向异性,从而使铝阳极腐蚀变均匀,且蚀坑由不规则结晶状转变为规则的圆形点蚀坑。Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金点蚀扩展示意图如图6所示。

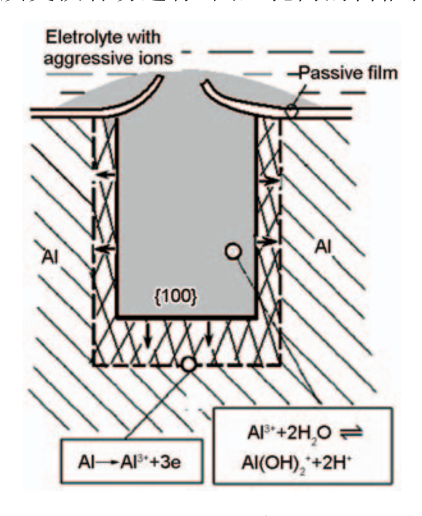


图5 纯Al沿{100}面结晶状腐蚀扩展的示意图

Fig.5 Schematic diagram for crystallographic corrosion evolution on the {100} surface

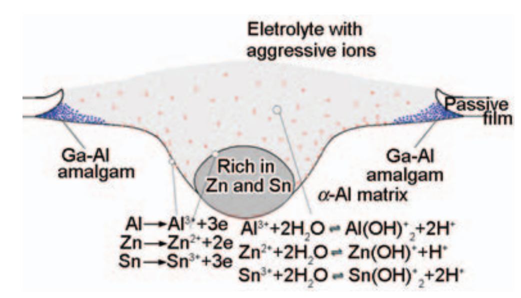


图6 Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金点蚀扩展示意图

Fig.6 Pit growth schematic of Al-7Zn-0.1Sn-0.015 Ga alloy

4 结论

(1) 纯铝的循环极化曲线中具有明显的点蚀电位E_{pit}和点蚀转变电位E_{ptp},而Al-7Zn-0.1Sn-0.015Ga合金的点蚀电位E_{pit}和点蚀转变电位E_{ptp}不明显。

(2) 纯铝最后形成窄而深的结晶状点蚀形貌,腐蚀坑内部粗糙不平,且表面出现明显的丝状腐蚀。Al-7Zn-0.1Sn-0.015 Ga合金形成宽而扁的圆形点蚀形貌,其蚀坑底部比较光滑,未出现丝状腐蚀。活化元素的加入明显改善了铝的点蚀形貌。

(3) 纯铝点蚀优先沿{100}面通过方形断面的狭窄隧道沿一个方向扩展,横向扩展速度低于纵向。Al-7Zn-0.1Sn-0.015 Ga合金主要是富ZnSn相优先溶解,然后通过再沉积到合金表面和Ga-Al汞齐的流动分离钝化膜,使合金活化,横向扩展速度明显高于纵向。

参考文献

[1] 董超芳, 安英辉, 李晓刚等. 7A04铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 346

[2] 贺俊光, 文九巴, 周旭东等. 冷变形对铝空气电池用阳极电化学性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 229

[3] Yasuda M, Weinberg F, Tromans D. Pitting corrosion of Al and Al-Cu single crystals [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(12): 3708

[4] Monica T, Stefano P T. Study of Al alloy corrosion in neutral NaCl by the pitting scan technique [J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 121(3): 523

[5] Zaid B, Saidi D, Benzaid A, et al. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy [J]. Corros. Sci., 2008, 50(7): 1841

[6] Brunner J G, May J, Höppel H W, et al. Localized corrosion of ultra-fine-grained Al-Mg model alloys [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55 (6): 1966

[7] He J G, Wen J B, Li X D. Corrosion behavior of Al-Zn-Sn-Ga alloy in NaCl solution [J]. J. Wuhan Univ. Technol. (Mater.Sci.Edi.), 2012, 27(4): 644

[8] 宋诗哲, 唐子龙. 工业纯铝在3.5%NaC1溶液中的电化学阻抗谱分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(2): 127

[9] Song F X, Zhang X M, Liu S D, et al. Anisotropy of localized corrosion in 7050-T7451 Al alloy thick plate [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, 23(9): 2483

[10] Newman R C. Local chemistry considerations in the tunneling corrosion of aluminum [J]. Corros. Sci., 1995, 37(3): 527

[11] 贺俊光, 文九巴, 周旭东等. 晶粒度对Al-Zn-Sn-Ga阳极电化学性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 484

[12] 贺俊光, 文九巴, 周旭东等. Al-Zn-Sn-Ga合金点蚀行为及扩展机理 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34(8): 31

